Eigenschaften von Salzlösungen in Gemischen von Alkohol und Wasser.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt von

Alfred Fleckenstein,

aus Krombach.

Tag der mündlichen Prüfung: 19. Juli 1904.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Erlangen.

K. b. Hof- u. Univ.-Buchdruckerei von Junge & Sohn.

1904.

55

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549808_0015

Einleitung.

Zu den Gebieten, welche noch nach verschiedenen Richtungen einer Untersuchung bedürfen, gehören die Eigenschaften von Salzlösungen in Gemischen zweier Flüssigkeiten; Untersuchungen hierüber können in manchen Fällen zu Resultaten von Interesse führen, wie dies z. B. bei den Versuchen von R. Pleuß[1]) über „Verteilung eines gelösten Körpers zwischen den Komponenten eines Gemisches zweier Lösungsmittel" der Fall war.

Ich habe nun einmal die Löslichkeit von Salzen in Alkohol-Wassergemischen untersucht und dabei eine eigentümliche Trennung solcher Lösungen in zwei scharf voneinander getrennte flüssige Komponenten gefunden und weiter verfolgt.

Die Löslichkeit in Wasser-Alkoholgemischen ist in letzter Zeit verhältnismäßig wenig bearbeitet worden; auch aus früherer Zeit sind nur wenige größere Arbeiten über dieses Gebiet vorhanden. Eingehender beschäftigt mit dieser Materie haben sich besonders Hugo Schiff[2]) und A. Gerardin[3]); doch gelang es beiden nicht, Gesetzmäßigkeiten festzulegen.

Gerardin fand nur, daß der Charakter der Löslichkeitskurve eines Salzes für ein Wasser-Alkoholgemisch der gleiche sei wie jener der Löslichkeitskurve des betreffenden Salzes in Wasser.

---

[1]) Erlanger Dissertation, 1902.
[2]) Lieb. Ann. 118 (1861), 362.
[3]) Ann. chim. phys. (4) 5 (1865), 129.

Später fanden Scheibler[1]) und Bodländer[2]), daß ein Gemisch von Alkohol und Wasser weniger Salz zu lösen vermöge als die in dem Gemisch enthaltene Menge Wasser für sich. Bodländer fand also bei seinen Versuchen das Gesetz, das H. Nernst[3]) auf Grund der Arrheniusschen Dissoziationstheorie über die gegenseitige Beeinflussung der Löslichkeit aufgestellt hatte, nicht bestätigt. Auch Bodländer[2]) stellte ein Gesetz auf über die Löslichkeit in Wasser-Alkoholgemischen; doch ist dieses Gesetz bis jetzt von anderer Seite anscheinend nicht geprüft worden.

Alle diese Untersuchungen erstrecken sich jedoch nur auf Salze, die in absolutem Alkohol nicht löslich sind, und fast ausschließlich auf Äthyl-Alkohol-Wassergemische.

Auf Anregung des Herrn Prof. Dr. E. Wiedemann hatte ich deshalb unternommen, einmal eine größere Reihe von Bestimmungen auszuführen über die Löslichkeit von Salzen, die auch in absolutem Alkohol löslich sind, in Gemischen von Wasser und verschiedenen Alkoholen, um so einen Überblick über die Abhängigkeit der Löslichkeit vom Alkoholgehalt zu gewinnen.

Diese Absicht habe ich jedoch nicht völlig durchgeführt, einerseits, weil Untersuchungen nach der von mir verwendeten Alexejewschen Methode zwar sehr genaue Bestimmungen gestatten, jedoch sehr zeitraubend sind, andererseits weil ich die oben erwähnten Trennungserscheinungen genauer verfolgte.

Meine Löslichkeitsbestimmungen erstrecken sich daher nur auf salpetersaures Ammonium in Äthylalkohol und Methylalkohol und deren Gemischen mit Wasser.

Methode.

Zu Löslichkeitsbestimmungen, d. h. zu Untersuchungen über die Abhängigkeit der Löslichkeit von der Temperatur kann man im allgemeinen zwei Methoden verwenden, die analytische und die synthetische.

Bei der ersten analysiert man eine bei einer bestimmten

---

[1]) Chem. Ber. 5 (1872), 343.
[2]) Zeitschr. f. phys. Chem. 7 (1891), 308.
[3]) Zeitschr. f. phys. Chem. 4 (1889), 372.

Temperatur gesättigte Lösung, bei der zweiten dagegen stellt man jene Temperatur fest, bei der abgewogene Mengen des zu untersuchenden Körpers und des Lösungsmittels gerade eine gesättigte Lösung bilden.

Bei der ersten Methode hält man Salz im Überschuß und Lösungsmittel unter beständigem Schütteln und Rühren längere Zeit hindurch auf der betreffenden Temperatur, trennt hierauf die gesättigte Lösung von den noch festen Teilen und analysiert; auf die dabei auftretenden Fehlerquellen ist häufig hingewiesen worden.

Sie alle fallen fort bei der zweiten Methode, der im ganzen wenig benutzten synthetischen, die von mir, und zwar im wesentlichen in der von W. Alexejew[1]) angegebenen Form, benutzt wurde. Bei ihr bestimmt man die wahre Sättigungstemperatur einer Lösung von bekannter Zusammensetzung als das Mittel zweier Temperaturen t_1 und t_2, wobei t_1 die Temperatur der völligen Lösung des festen Salzes, t_2 die Temperatur der ersten Ausscheidung fester Teile darstellt.

Glasröhren von ca. 11 mm Durchmesser, ungefähr 1 mm Wandstärke — bei Löslichkeitsbestimmungen in reinem Alkohol oder hochprozentigen Mischungen wurden des niedrigen Siedepunkts wegen sehr starkwandige Röhrchen (ca. 2 mm Wandstärke) aus Jenenser Glas verwendet — und 15 cm Länge werden unten in eine möglichst gleichmäßig starkwandige Spitze zugeschmolzen. In ungefähr $^2/_3$ der Höhe läßt man sie etwas zusammenfallen. Man wägt das Röhrchen, beschickt es mit dem zu lösenden Körper, wägt wiederum, beschickt es mit Lösungsmittel, schmilzt mit einer Stichflamme an der Verengung ab und wägt zum drittenmale. Man erhält so die Gewichte von Salz und Lösungsmittel und damit auch deren Verhältnis. Salz und Lösungsmittel wogen zusammen stets 2 bis 3 g.

Um die Temperatur zu bestimmen, bei der diese abgewogenen Mengen gerade eine gesättigte Lösung bilden, bringt man das Röhrchen in ein Wasserbad, erwärmt unter beständigem Schütteln des Röhrchens langsam, bis die Substanz sich soweit gelöst hat, daß gerade noch die letzten überhaupt

---

[1]) Wied. Ann. 26 (1886), 306.

nicht mehr wägbaren Spuren des Salzes sichtbar sind. Man bestimmt diese Temperatur t_1 und läßt nun sehr langsam abkühlen, bis die noch vorhandenen festen Teilchen zu wachsen beginnen, bezw. neue Kristalle sich ausscheiden; man bestimmt auch diese Temperatur t_2. Die wahre Sättigungstemperatur liegt jedenfalls zwischen t_1 und t_2. Durch mehrmaliges ganz langsames Erwärmen und Wiederabkühlen gelingt es, diese zwei Temperaturpunkte t_1 und t_2 sehr nahe zusammenzurücken — bei sehr konzentrierten Lösungen bis auf 0,5 bis 0,4°; daß das Mittel aus t_1 und t_2 ohne wesentlichen Fehler als wahre Sättigungstemperatur angenommen werden kann, hat J. Schröder[1]) nachgewiesen. Dadurch, daß man stets mit dem Abkühlen beginnt, wenn noch kleinste Mengen fester Teilchen vorhanden sind, wird das Entstehen einer übersättigten Lösung vermieden.

Apparat.

Die Einrichtung des verwendeten Apparates war folgende:

Erwärmt wurden die Röhrchen in Wasserbädern. Als solche dienten Kochbecher von 4 Liter Inhalt aus Jenenser Geräteglas. Diese können ohne Drahtnetz direkt über die Flamme gebracht werden; der größeren Sicherheit wegen wurde jedoch meist eine Scheibe Asbestpappe untergeschoben.

Zum Schütteln der Röhrchen diente ein eigenes Schüttelwerk, das durch einen kleinen Elektromotor betrieben wurde und gleichzeitig als Rührer im Wasserbad diente. Die Konstruktion des Schüttelwerkes zeigt Figur 1.

Der in das Bad eintauchende Stab *S* trägt unten die Rolle *A*, die eine in der Rolle feste, am einen Ende vorstehende Achse *R* besitzt; diese trägt eine federnde Spirale *E* zur Aufnahme des zu untersuchenden Röhrchens. (In der Seitenansicht des Schüttelwerkes ist die Spirale gegen die Vorderansicht um 90° gedreht.)

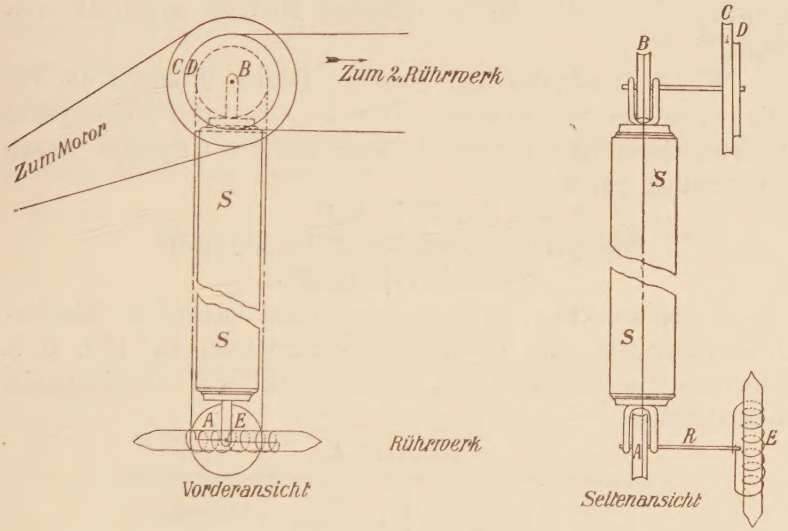
Die Rolle *A* wird durch einen Schnurlauf getrieben von der am oberen Ende des Stabes befindlichen Rolle *B*; diese sitzt auf derselben Achse mit der vom Motor in Bewegung gesetzten Scheibe *C*. Von einer dritten mit *C* verbundenen Scheibe *D* aus wird durch Schnurlauf ein ganz gleiches zweites

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 11 (1893), 447.

und von diesem aus ein drittes Rühr- und Schüttelwerk betrieben.

Daß durch das Rührwerk eine gleichmäßige Temperatur im Wasserbad erzeugt wurde, zeigten einige vergleichende Temperaturmessungen am Boden der Gefäße, in der Mitte und am Wasserspiegel, und zwar mit und ohne Rührwerk. Während im letzteren Falle die oben und unten angebrachten gleichzeigenden Thermometer in dem Intervalle von 18°—100° Unterschiede bis zu 1,4° zeigten, ergab sich mit Rührwerk zwischen oberster und unterster Wasserschicht im gleichen Intervall ein

Fig. 1.



Maximalunterschied von 0,6°. Danach ist die Temperatur in der mittleren Wasserschicht, in der das Röhrchen rotiert, an allen Stellen die gleiche und das in diese Schicht eingebrachte Thermometer gibt die Temperatur der Lösung an.

Dem Elektromotor war ein Regulierwiderstand vorgeschaltet, der zur bequemeren Beobachtung der Röhrchen und ihres Inhaltes es gestattete, die Schnelligkeit des ganzen Werkes beliebig zu regeln.

Jedes Wasserbad wurde von rückwärts beleuchtet, indem hinter jedem der Bechergläser hinter transparentem Schirm eine Glühlampe angebracht war; das so das Wasser durchsetzende

diffuse Licht ermöglicht es, noch äußerst kleine Kriställchen in den Lösungen wahrzunehmen.

Prüfung der Methode.

Zunächst wurde nach der synthetischen Methode die Löslichkeit zweier Salze in Wasser untersucht, für die bereits die Löslichkeiten genau bestimmt sind, um zu prüfen, wie die mit der Alexejewschen Methode gefundenen Werte mit den auf anderem Wege erhaltenen übereinstimmen.

Untersucht wurden

KCl und KBr,

zwei Salze, für die eingehende Messungen namentlich von De Coppet[1]), der mit der analytischen Methode arbeitete, vorliegen.

Wie die nachfolgenden Tabellen zeigen, stimmen die von mir gefundenen Werte mit der von De Coppet[1]) aufgestellten Interpolationsformel sowohl als auch mit De Coppets Resultaten selbst gut überein

I. KCl in H_2O.

Interpolationsformel nach De Coppet:

$$S = 28{,}51 + 0{,}2837 \cdot t.$$

S bedeutet hier, wie in sämtlichen folgenden Tabellen, Löslichkeitszahl oder Löslichkeit in Prozenten auf 100, d. h. Gewichtsteile der gelösten Substanz auf 100 Gewichtsteile Lösungsmittel.

Tabelle I.

t	S beobachtet	S berechnet	Abweichung
29,0	37,51	36,94	—0,77
38,75	39,92	39,50	—0,42
48,1	41,86	42,15	+0,29
58,5	44,80	45,11	+0,31
76,7	49,77	50,25	+0,48
84,5	51,84	52,48	+0,64

Die erste Spalte vorstehender Tabelle enthält die Temperatur t, die zweite die bei dieser Temperatur t gefundene Löslichkeit, die dritte diejenige Löslichkeitszahl, die sich nach der Interpolationsformel berechnet, die vierte Spalte die Differenz

[1]) Ann. Chim. Phys. (5) 30 (1883), 441.

der beiden Löslichkeitszahlen. Zum Vergleich seien einige Werte aus De Coppets Tabellen angeführt:

Tabelle II.

t	S beobachtet	S berechnet	Abweichung
25,7	36,10	35,80	—0,30
38,0	39,71	39,29	—0,42
46,15	42,34	41,60	—0,74
55,1	44,51	44,14	—0,37
71,65	48,76	48,84	+0,08
80,75	51,24	51,42	+0,18

Wie die Vergleichung dieser Tabelle mit den von mir gefundenen Werten zeigt, weichen dieselben im Durchschnitt nicht erheblicher von der Interpolationsformel ab als die De Coppetschen.

Die aus t als Abszissen und S als Ordinaten konstruierten Kurven fallen fast zusammen.

II. KBr in H_2O.

Interpolationsformel nach De Coppet:

$$S = 54{,}43 + 0{,}5128 \cdot t$$

Tabelle III.

t	S beobachtet	S berechnet	Abweichung
29,2	69,85	69,46	—0,39
48,95	79,85	79,53	—0,32
70,30	89,95	90,48	+0,53
79,6	95,1	95,25	—0,15
82,4	96,84	96,68	—0,16

De Coppet fand:

Tabelle IV.

t	S beobachtet	S berechnet	Abweichung
26,05	68,31	67,79	—0,52
43,15	77,0	76,35	—0,45
50,5	80,50	80,33	—0,17
60,15	85,35	85,27	+0,08
71,45	90,69	90,87	+0,18
86,5	97,28	98,78	+1,50

Auch bei diesen beiden Tabellen zeigt sich eine vorzügliche Übereinstimmung.

Es ergibt sich demnach aus meinen Versuchen, daß die synthetische Methode in der besprochenen Form zu sehr genauen Resultaten führt.

I. Teil.

Löslichkeit von NH_4NO_3 in Wasser-Alkohol-Gemischen.

Untersucht wurde, wie schon erwähnt, die Löslichkeit von Ammoniumnitrat — NH_4NO_3 in Äthyl- und Methylalkohol und deren Mischungen, d. h. in Äthyl- und Methylalkohol von verschiedenem Prozentgehalt von 100% bis 0%, d. i. bis zu destilliertem Wasser.

Das verwendete Ammoniumnitrat wurde, wie alle verwendeten Salze und Alkohole, als „purissimum“ von E. Merck in Darmstadt bezogen, sodann vor der Verwendung, um es von dem hygroskopischen Wasser zu befreien, längere Zeit hindurch im Trockenofen auf einer Temperatur von ungefähr 110° gehalten.

Der Äthylalkohol, der als absolut bezogen wurde, wurde 24 bis 30 Stunden über CaO gestellt, dann vorsichtig abdestilliert. Zu den Versuchen wurde nur benutzt der mittlere Teil des gewonnenen Destillates. Die Bestimmung des spezifischen Gewichtes dieses Alkoholes mit Hilfe der Westphal-Mohrschen Wage ergab bei 15°

$$S \cdot G = 0{,}794.$$

Er ist sonach so gut wie 100%ig. Zur Aufbewahrung desselben diente eine Flasche, wie sie zuerst von B. Völlmer[1]) angegeben und verwendet wurde. Die von mir benutzte unterscheidet sich von der Völlmerschen nur durch Fehlen des Phosphorsäuretrockenrohres; ich verwendete nur ein Trockenrohr und zwar mit $CaCl_2$. Mit diesem 100%igen Alkohol wurden Gemische mit destilliertem Wasser hergestellt; der Alkoholgehalt, der sich bei den einzelnen Tabellen angegeben findet, wurde aus dem spezifischen Gewicht bei bekannter Temperatur mit Hilfe der bei Landolt-Börnstein[2]) angegebenen Tabellen bestimmt.

---

[1]) Inaug.-Dissert. Halle 1892.

[2]) Landolt-Börnstein, Phys.-Chem. Tabellen. 2. Aufl. Berlin 1894.

Bei Löslichkeitsbestimmungen in absolutem Alkohol oder in sehr hochprozentigen Mischungen mußten beim Zuschmelzen der Röhrchen besondere Vorsichtsmaßregeln beachtet werden Die Röhrchen wurden beim Zuschmelzen so weit als möglich in kaltes Wasser oder in eine NaCl-Lösung eingetaucht.

A. Löslichkeit von NH_4NO_3 in Äthylalkohol-Wasser-Gemischen.

Die nun folgenden Tabellen geben die für die Löslichkeit wasserfreien Ammoniumnitrats in Äthylalkohol und dessen Mischungen gefundenen Werte. Ihnen entsprechen die Kurven in Figur 2.

Tabelle V.
C_2H_5OH absolut

t	S
40,05	5,27
42,50	5,60
49,95	6,23
63,95	8,09
81,15	10,19

Tabelle VI.
C_2H_5OH von 93,69%

t	S
24,3	7,86
39,1	10,86
57,7	15,28
71,2	20,86
88,6	31,68

Tabelle VII.
C_2H_5OH von 86,77%

t	S
18,0	9,96
49,1	23,51
60,2	30,61
70,8	41,52
76,9	50,47
Trübung	63,39
„	86,77
„	99,29

Tabelle VIII.
C_2H_5OH von 76,12%

t	S
21,55	24,89
50,04	53,87
63,2	76,91
63,5	77,71
65,1	81,14
66,8	84,94
67,5	86,66
Trübung	88,02

Tabelle IX.
C_2H_5OH von 62,82%

t	S
25,2	51,40
42,4	84,37
51,6	107,46
56,8	121,41
Trübung	148,42
„	198,12

Tabelle X.
C_2H_5OH von 51,65%

t	S
33,95	100,2
49,7	144,3
52,3	151,14
61,5	187,5
64,0	199,82

Tabelle XI.
C_2H_5OH von 40,87%

t	S
27,9	114,17
41,7	159,26
47,9	181,54
59,8	239,22
69,3	301,96

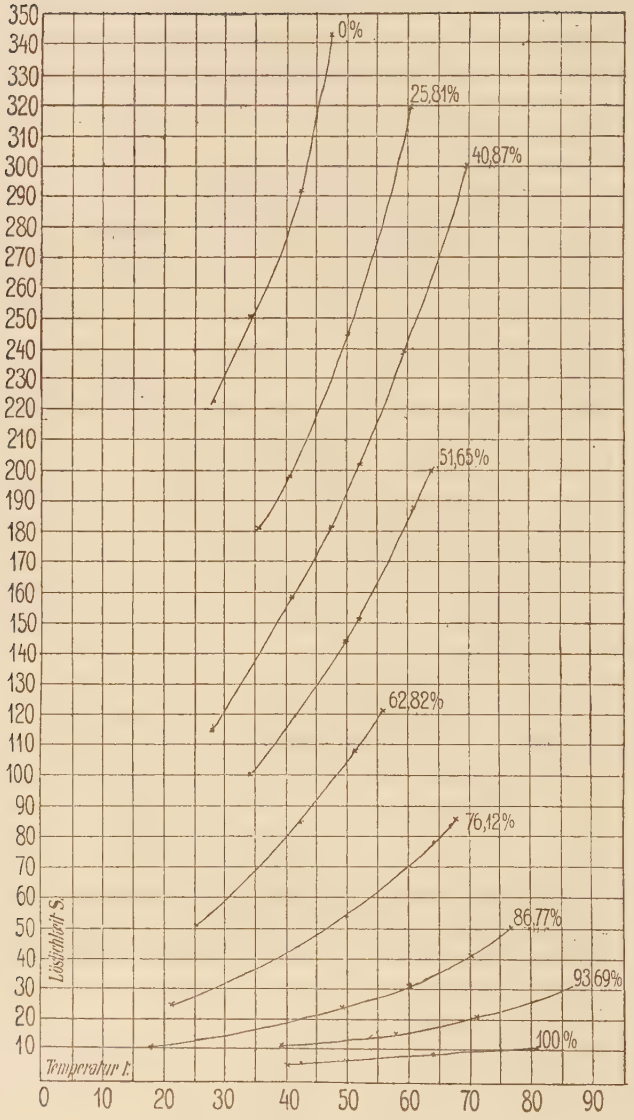
Tabelle XII.
C_2H_5OH von 25,81%

t	S
35,9	181,3
40,3	197,69
50,4	244,3
61,2	319,88

Tabelle XIII.
C_2H_5OH von 0% = H_2O

t	S
28,05	222,4
34,05	250,14
42,2	292,2
47,1	342,9

Fig. 2.



Aus den Tabellen und Kurven ergibt sich:

Die Löslichkeit wasserfreien Ammoniumnitrats in absolutem Äthylalkohol ist sehr gering; sie nimmt mit steigender Temperatur sehr langsam zu. Die Löslichkeitskurve ist in dem

untersuchten Intervalle eine gerade Linie und weicht nur um einen kleinen Winkel von der Abszissenachse ab. Mit abnehmendem Alkoholgehalt der Mischungen steigt die Löslichkeit rasch an, die Löslichkeitskurven werden stark gekrümmt, konvex gegen die Abszissenachse und steigen immer steiler empor, bis die Löslichkeit in 0%igem Alkohol, d. i. in H_2O eine ganz enorm große ist.

Wie sich durch einfache Umrechnung aus den einzelnen Tabellen und Vergleichung mit der Löslichkeitskurve in Wasser ergibt, lösten im allgemeinen die Alkohol-Wassergemische weniger NH_4NO_3 auf, als das in den Gemischen enthaltene Wasser für sich bei der gleichen Temperatur lösen würde. Doch konnten einfache Beziehungen zwischen dem Alkoholgehalt und der Löslichkeitsverminderung nicht aufgefunden werden.

Extrapoliert man aus den Beobachtungsreihen für die verschiedenprozentigen Alkohol-Wassergemische die Löslichkeitszahlen für konstante Temperatur, so erhält man die Löslichkeit als Funktion des Alkoholgehaltes bei den einzelnen Temperaturen.

Die Extrapolation ergab für die Äthyl-Alkohol-Wassergemische folgende Werte:

Tabelle XIV.

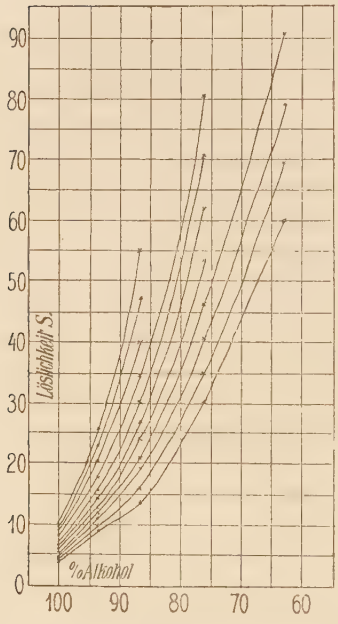
% Alkohol	$S_{30}°$	$S_{35}°$	$S_{40}°$	$S_{45}°$	$S_{50}°$	$S_{55}°$	$S_{60}°$	$S_{65}°$	$S_{70}°$	$S_{75}°$	$S_{80}°$
100	3,8	4,5	5,25	5,9	6,4	7,0	7,7	8,2	8,9	9,5	10,1
93,69	8,8	9,8	11,0	12,0	13,1	14,5	15,8	17,8	20,2	23,1	26,0
86,77	13,5	16,2	18,8	21,2	24,0	27,0	30,3	34,5	40,0	47,2	55,0
76,12	30,2	35,1	40,5	46,5	53,6	62,0	71,0	81,0	—	—	—
62,82	60,0	69,5	79,5	91,4	104,0	116,6	—	—	—	—	—
51,65	—	102,0	114,0	138,0	144,0	161,5	181,4	205,0	—	—	—
40,87	120,2	136,4	152,8	170,0	189,6	213,0	240,5	271,4	—	—	—
25,81	—	179,0	196,0	217,0	242,5	272,0	310,0	—	—	—	—
0	231,0	254,0	277,0	314,0	—	—	—	—	—	—	—

Aus den Zahlen ergibt sich:

Die Kurven, welche die Abhängigkeit der Löslichkeit vom Alkoholgehalt darstellen, verlaufen zunächst langsam ansteigend, stark konvex gegen die Abszissenachse. Mit abnehmendem Alkoholgehalt steigen dann die Kurven sehr steil empor und verlaufen fast geradlinig, d. h. die Löslichkeitszahlen für Alkohol-Wassergemische sind nicht mittlere Werte zwischen der Lös-

lichkeit in absolutem Alkohol und reinem Wasser, sondern sie bleiben namentlich in dem Intervall zwischen 80% und 90% Alkohol bedeutend hinter den mittleren Werten zurück. Den Verlauf der Kurven in diesem Gebiete der größten Abweichung zeigt Figur 3.

Fig. 3.



Diese Eigentümlichkeit, die bei den Kurven niederer Temperatur stark ausgeprägt ist, verschwindet mit steigender Temperatur mehr und mehr, so daß bei hohen Temperaturen die Kurven sofort steil und fast in geraden Linien emporsteigen.

Das Auftreten ähnlicher Besonderheiten bei Alkohol-Wassergemischen ist für verschiedene Eigenschaften schon bekannt. So existieren nach E. Wiedemann[1]) für Alkohol-Wassergemische Maxima der Kontraktion, der spezifischen Wärme, der inneren Reibung — dieses verschiebt sich mit der Temperatur — und der Dampfspannung.

Analoge Abweichungen zeigen auch die Kurven, die die Eigenschaften von Gemengen oder Gemischen zweier Bestandteile darstellen. Man vergleiche z. B. die Schmelzpunktsminima bei Gemengen, wo ganz ähnliche Kurven auftreten[2]), wie für die Löslichkeit in Äthylalkohol-Wassergemischen.

Über die in einzelnen Tabellen erwähnte Trübung siehe den II. Teil dieser Arbeit.

B. Löslichkeit von NH_4NO_3 in Methylalkohol-Wasser-Gemischen.

Der von E. Merck als absolut bezogene Methylalkohol wurde in der gleichen Weise behandelt wie der Äthylalkohol.

---

[1]) Handwörterb. der Chem. S. 533 ff.
[2]) Ostwald, Allg. Chemie I, 1016.

Die nachfolgenden Tabellen geben die gefundenen Löslichkeitswerte; ihnen entsprechen die Kurven in Figur 4.

Tabelle XV.
CH_3OH absolut

t	S
14,0	15,0
34,2	22,81
49,7	31,36
64,2	43.7
71,5	53,52

Tabelle XVI.
CH_3OH von 83,75%

t	S
22,2	32,06
31,2	42,69
45,5	63,53
54.0	80.24
62,9	102,42
74,5	136,26

Tabelle XVII.
CH_3OH von 73,64%

t	S
26,5	53,7
38,25	76,96
45,4	92,55
48,8	102,3
62,9	152,5

Tabelle XVIII.
CH_3OH von 60,39%

t	S
25,3	81,52
32,6	99,65
53,5	172,42
63,5	219,26

Tabelle XIX.
CH_3OH von 53,24%

t	S
26,0	107,5
26,5	107,6
41,15	154,6
46,3	173,6
63,1	259,9

Tabelle XX.
CH_3OH von 24,83%

t	S
34,9	200,0
40,2	222,4
57,2	312,3
59,3	326,8

CH_3OH von 0% d. i. Wasser.
Siehe Tabelle XIII, S. 13.

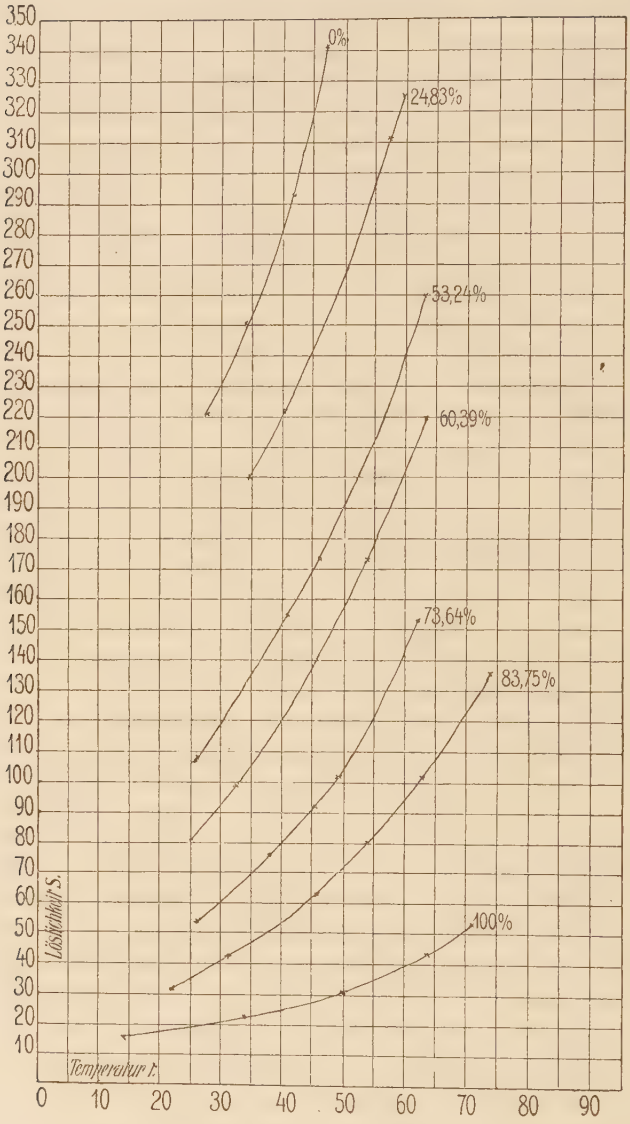
Aus den Tabellen und Kurven ergibt sich:

Die Löslichkeit wasserfreien Ammoniumnitrats in absolutem Methylalkohol ist erheblich größer als in absolutem Äthylalkohol und steigt auch mit zunehmender Temperatur viel rascher an. Die Löslichkeitskurve, die für absoluten Äthylalkohol eine Gerade ist, ist für absoluten Methylalkohol bereits stark gekrümmt, wie dies die Kurven für Wasser-Alkoholgemische oder reines Wasser sind. Es zeigt sich also auch hier die auf anderen Gebieten wie z. B. bei Untersuchungen über Dielektrizitätskonstante, Leitfähigkeit u. s. w. schon festgestellte Tatsache, daß Methylalkohol in seinem ganzen Verhalten dem Wasser näher steht als Äthylalkohol.

Wie in absolutem Methylalkohol, so ist auch in seinen Mischungen die Löslichkeit des Ammoniumnitrates stets bedeutend höher als in gleichprozentigen Mischungen des Äthylalkohols.

Wie wieder einfache Umrechnungen ergeben, löst ein Gemisch von Methylalkohol und Wasser stets mehr NH_4NO_3 als das in dem Gemisch vorhandene Wasser allein bei der gleichen

Fig. 4.



Temperatur lösen würde; doch ließen sich auch hier keine einfachen Beziehungen finden; es scheinen vielmehr die Beziehungen zwischen Alkoholgehalt des Gemisches und Löslichkeitssteigerung sehr komplizierter Natur zu sein.

Die Feststellung der Löslichkeit als Funktion des Alkoholgehaltes ergab für Methylalkohol-Wassergemische die in nachfolgender Tabelle enthaltenen Werte:

Tabelle XXI.

% Alkohol	$S_{30}°$	$S_{35}°$	$S_{40}°$	$S_{45}°$	$S_{50}°$	$S_{55}°$	$S_{60}°$
100	20,0	22,8	25,1	28,0	31,5	35,4	39,6
83,75	41,0	47,2	54,4	62,3	71,6	82,0	94,0
73.64	60,0	70,1	81,0	92,5	105,0	119,0	135,6
60,39	92,5	105,0	118,3	134,0	151,0	169,8	190,4
53,23	117,2	133,0	150,5	169,5	191,0	215,0	242.0
24,83	—	200,0	221,0	244,0	270,3	299,0	
0	231,0	254,0	277,0	314,0			

Ganz ähnlich wie bei Äthylalkohol-Wassergemischen zeigen diese Werte und die entsprechenden Kurven, daß die Löslichkeitsbestimmungen für Methylalkohol-Wassergemische ebenfalls keine mittleren Werte liefern. Hier bleiben die gefundenen Werte am meisten zwischen 60% und 80% Alkohol hinter den mittleren zurück; doch sind diese Abweichungen bei weitem nicht so ausgeprägt wie bei Äthylalkohol. Auch bei Methylalkohol verwischen sich diese Besonderheiten mit steigender Temperatur und die Löslichkeitskurven hoher Temperaturen steigen steil und fast in geraden Linien empor.

Resultate.

Fassen wir die gefundenen Resultate zusammen, so sehen wir:

1. Die Löslichkeit von NH_4NO_3, die in absolutem Äthylalkohol sehr gering ist und mit wachsender Temperatur nur langsam steigt, vergrößert sich stark mit wachsendem Wassergehalt der Mischung, wächst auch mit steigender Temperatur immer rascher und erreicht in reinem Wasser eine ganz beträchtliche Größe.

2. Die Löslichkeit von NH_4NO_3 in Wasser wird durch Anwesenheit von Äthylalkohol im allgemeinen vermindert.

3. In absolutem Methylalkohol ist die Löslichkeit von NH_4NO_3 bedeutend größer als in absolutem Äthylalkohol; ebenso in den Gemischen.

4. Die Löslichkeit von NH_4NO_3 in Wasser wird durch Zusatz von Methylalkohol zur Lösung stets gesteigert.

5. Die Tatsache, daß Methylalkohol in seinen Eigenschaften eine größere Verwandtschaft zum Wasser zeigt als Äthylalkohol, bestätigt sich auch auf dem Gebiet der Löslichkeit, und zwar durch das Ergebnis, daß die Löslichkeitskurve für Äthylalkohol eine Gerade ist, für Methylalkohol jedoch ebenso wie für Wasser oder Wasser-Alkoholgemische sich stark gekrümmt zeigt.

6. Stellt man die Löslichkeit als Funktion des Alkoholgehaltes der einzelnen Mischungen dar, so zeigt sich bei beiden Alkoholen, daß die für die Gemische gewonnenen Werte nicht die mittleren Werte zwischen der Löslichkeit in absolutem Alkohol und in reinem Wasser sind, sondern teilweise erheblich hinter diesen mittleren Werten zurückbleiben. Die größten Abweichungen von den mittleren Werten liegen für Äthylalkohol-Wassergemische zwischen 80% und 90% Alkoholgehalt, für Methylalkohol-Wassergemische zwischen 60% und 80%. Bei höheren Temperaturen verschwinden diese Abweichungen allmählich und die Werte nähern sich mehr mittleren Werten, was der regelmäßige Verlauf der Kurven hoher Temperaturen zeigt.

7. Das Gesetz, das Bodländer[1]) für die Löslichkeit von Salzen, die in absolutem Alkohol nicht löslich sind, in Wasser-Alkoholgemischen aufgestellt hat, konnte ich für NH_4NO_3 leider nicht prüfen, da die Bestimmung der dazu nötigen Größe, nämlich des spezifischen Gewichtes der einzelnen Lösungen bei den höheren Temperaturen eine besondere nicht ganz leichte Untersuchung erfordert hätte. Die Ermittelung dieser Größen muß daher der Zukunft vorbehalten bleiben.

II. Teil.

Über Schichtung von Salzlösungen in Wasser-Alkohol-Gemischen.

Gelegentlich der Bestimmung der Löslichkeit von NH_4NO_3 in einem Gemisch von Äthylalkohol und Wasser von 76,12 Gewichtsprozenten Alkokol beobachtete ich, wie schon oben erwähnt wurde, eine auffallende Erscheinung, nämlich die plötzlich eintretende Trennung einer Salzlösung in zwei durch eine bräunliche Fläche scharf voneinander geschiedene Schichten.

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 7 (1891), 308.

Im folgenden sei der Verlauf der hiermit zusammenhängenden Erscheinungen kurz geschildert.

Erwärmt man eine ziemlich konzentrierte Lösung von NH_4NO_3 in einem Gemisch von C_2H_5OH und H_2O von hohem Alkoholgehalt, so wird die vorher klare Lösung bei einer für einen bestimmten Alkoholgehalt ganz bestimmten Temperatur t_1 plötzlich trübe, falls bei dieser Temperatur noch ungelöstes Salz vorhanden ist, d. h. falls die Sättigungstemperatur der Lösung höher liegt als t_1. Steigert man die Temperatur noch etwas über t_1 hinaus, so bekommt der ganze Röhreninhalt ein milchigtrübes, bräunliches Aussehen, wie man es beobachtet beim Durcheinanderschütteln zweier nicht mischbarer Flüssigkeiten.

Läßt man die Lösung ruhig stehen, so bemerkt man, daß man es auch hier zu tun hat mit einem Gemenge zweier bei der betreffenden Temperatur nicht ineinander lösbarer Lösungen; es tritt nämlich eine scharf ausgeprägte Trennung in zwei Schichten ein, die wie die Untersuchung zeigt, beide C_2H_5OH, H_2O und NH_4NO_3 enthalten, jedoch in verschiedenem Verhältnis. Diese Erscheinung der Schichtung einer Salzlösung in Wasser-Alkoholgemischen wurde schon mehreremale beobachtet, geriet aber stets wieder mehr oder weniger in Vergessenheit.

Zum erstenmale wurde dies Phänomen, so weit mir bekannt ist, beschrieben von H. Schiff[1]) bei seinen Untersuchungen über die Löslichkeit von Manganvitriol in wässerigem Weingeist. Schiffs Resultate sind leider ohne genaue Temperaturangabe; doch stellte er fest, daß die untere Schicht wenig Alkohol, jedoch viel Wasser und viel Salz enthalte, während die obere Schicht umgekehrte Verhältnisse zeigt.

Das Schichtungsphänomen wurde später, nachdem G. Bodländer es bei Ammoniumsulfat gefunden, von J. Traube und O. Neuberg[2]) untersucht[3]); doch scheint diesen die Beobachtung Schiffs unbekannt gewesen zu sein. Die Arbeit Traubes

---

[1]) Lieb. Ann. 118 (1861), 372.

[2]) Zeitschr. f. phys. Chem. 1 (1887), 509.

[3]) Unmittelbar vor Drucklegung der Arbeit ersehe ich, daß in Lösungen in Aceton-Wasser-Gemischen von W. Herz und M. Knoch ebensolche Schichtungen beobachtet worden sind (Bericht d. physikal. Ges. 2, S. 221, 1904).

und Neubergs hinwieder fehlt in Ostwalds „Allgemeine Chemie“ 2. Aufl. 1891, in der Schiffs Beobachtung angeführt ist. So kam es, daß ich die Arbeit von J. Traube und O. Neuberg erst fand, als ich meine Untersuchungen über das Schichtungsphänomen bereits abgeschlossen hatte.

Traube und Neuberg fanden zunächst eine ganze Reihe von Verbindungen, die eine solche Schichtung in Äthylalkohol-Wassergemischen hervorrufen können; sodann stellten sie quantitative Messungen über die Zusammensetzung der Schichten bei Lösungen von $(NH_4)_2SO_4$ an, indem sie zunächst die Temperatur variierten, dann die Alkoholmenge und zuletzt die Menge der Salzlösung. Sie fanden:

1. daß mit wachsender Temperatur
   a) die Höhe der Schichten — allerdings sehr wenig — sich ändere, wobei die untere Schicht wächst,
   b) in der oberen
      der H_2O- und $(NH_4)_2SO_4$-Gehalt abnehme,
      der Alkoholgehalt zunehme,
   c) in der unteren Schicht
      der Wassergehalt zunehme,
      der Salz- und Alkoholgehalt abnehme;
2. daß mit wachsendem Alkohol- oder Salzgehalt der Lösung erfolgt (und zwar bei verschiedenen Temperaturen)
   a) in der oberen Schicht
      eine Abnahme des Wasser- und Salzgehaltes,
      eine Zunahme des Alkoholgehaltes,
   b) in der unteren Schicht
      eine Abnahme des Alkoholgehaltes,
      eine Zunahme des Salzgehaltes, während die Wassermenge erst zu- und dann abnimmt.

Bei Methylalkohol fanden sie keine Schichtbildung.

Ich habe nun über die Trennungserscheinung bei Lösungen von Ammoniumnitrat zunächst eine Reihe qualitativer Bestimmung für Äthylalkohol von 76,12% durchgeführt und folgende teilweise neue Resultate erhalten.

I. Einfluss des Salzgehaltes auf die Schichtung.

Es wurden untersucht 16 Lösungen von verschiedenem Salzgehalt. Mit Rücksicht auf den Salzgehalt lassen sich in

bezug auf das Trennungsphänomen 3 Klassen von Lösungen unterscheiden.

1. Lösungen, deren Sättigungstemperatur 67,6° erreicht oder übersteigt, für die also S annähernd gleich 87 ($86{,}66 < S < 88{,}02$) ist.

Bei $t_1 = 67{,}6°$ tritt Trübung und Schichtung in 2 Teile v_1 und v_2 ein; erwärme ich weiter, so erfolgt bei einer höheren Temperatur t_2 Verschwinden der Trübung und damit der Trennung. Zwischen t_1 und t_2 löst sich das noch vorhandene feste Salz.

Bei Abkühlung der Lösung erfolgt bei t_2 Trübung und bei einer unterhalb t_1 liegenden Temperatur t_3 plötzlich starke Ausscheidung von NH_4NO_3 und gleichzeitig Verschwinden der Trübung. Die Temperatur t_3 ergibt sich für ein und dieselbe Lösung bei verschiedenen Versuchen verschieden.

t_2 steigt mit steigendem Salzgehalt der Lösung.

2. Lösungen, deren Sättigungstemperatur nur wenig unterhalb 67,6° (ungefähr zwischen 64° und 67,6°) liegt.

Sie zeigen beim Erwärmen nicht die geringste Besonderheit; die Sättigungstemperatur läßt sich ganz gut bestimmen. Erwärme ich jedoch über die Sättigungstemperatur, so daß ich zunächst eine ungesättigte und beim Abkühlen eine übersättigte Lösung erhalte, dann tritt einige Grade unterhalb 67,6° bei einer Temperatur t_4, die ebenfalls mit steigendem Salzgehalt steigt, plötzlich Trübung und Schichtung ein. Bei weiterem Abkühlen verhalten sich diese Lösungen wie die unter 1.

3. Lösungen von noch geringerem Salzgehalt als die unter 2. angeführten.

Sie zeigen keine Besonderheiten; es tritt keine Trübung ein, weder beim Erwärmen noch beim Abkühlen einer übersättigten Lösung.

Nachfolgende Tabelle gibt eine kurze Zusammenstellung dieser Verhältnisse.

t in nachfolgender Tabelle bedeutet, wie im ersten Teile dieser Arbeit, die Sättigungstemperatur der betreffenden Lösung. Das Intervall $t_2 - t_1$, während welcher die Trübungserscheinung andauert, wächst mit der Konzentration. Nähere Beziehungen zwischen diesen Größen ließen sich nicht feststellen.

Tabelle XXII.

S	t	t_1	t_2	t_2-t_1	t_4
175,3	—	67,6	> 100	—	—
111,8	—	67,6	93,5	25,9	—
95,01	—	67,6	76,5	8,9	—
92.32	—	68,0	73,5	5,5	—
92,17	—	67,6	72,7	5,1	—
88,87	—	67,6	69,4	1,8	—
88,78	—	67,6	69,1	1,5	—
88,72	—	67,6	69,1	1.5	—
88,02	—	67,6	68,5	0,9	—
86,66	67,4	—	—	—	65,8
84,94	66,8	—	—	—	64,2
81,14	65,1	—	—	—	61,6
77,71	63,5	—	—	—	—
76,91	63,2	—	—	—	—
70,50	61,0	—	—	—	—
53,87	50,04	—	—	—	—
24,89	21,55	—	—	—	—

II. Einfluss der Temperatur auf die Schichtung.

Die Beziehungen zwischen Temperatur und Schichtung sind, wie alle Löslichkeitserscheinungen, zunächst abhängig von dem Salzgehalt, wie der vorige Abschnitt bereits gezeigt hat.

Außerdem ergab sich noch eine interessante Beziehung zwischen Temperatur und Schichtung bei konstantem Salz- und Alkoholgehalt.

Wie der Augenschein lehrt, sind bei NH_4NO_3 die Volumina der beiden Schichten v_1 und v_2 in hohem Maße mit der Temperatur veränderlich, im Gegensatz zu den Beobachtungen von Traube und Neuberg bei $(NH_4)_2SO_4$.

v_1 das Volumen der unteren Schicht, das bei 67,6°, d. h. beim Eintreten der Trübung sehr klein ist, wächst mit steigender Temperatur bis zu einem Maximum, um bei weiterer Temperatursteigerung wieder abzunehmen, bis es bei t_2 Null geworden ist, d. h. die Trübung und Schichtung überhaupt verschwindet.

v_2 zeigt natürlich den umgekehrten Gang.

Bei Lösungen, deren Sättigungstemperaturen wenig oberhalb 67,6° liegen, ist v_1 stets kleiner als v_2. Bei sehr kon-

zentrierten Lösungen kann mit steigender Temperatur v_1 auch größer als v_2 werden.

Der Verlauf dieser Volumenänderung wurde bei 3 Lösungen von verschiedenem Salzgehalt auch quantitativ bestimmt, und zwar bei steigender und fallender Temperatur, da sich für diese beiden Fälle, wie früher schon erwähnt, verschiedene Zustände ergeben.

Um die Volumenänderung zu bestimmen, mußten die Volumina v_1 und v_2 von Grad zu Grad gemessen werden. Die Lösungen wurden hergestellt in Röhrchen und im Wasserbad erwärmt, wie dies im I. Teil beschrieben ist. War die Trübung eingetreten, so wurde von Grad zu Grad die Temperatur des Bades konstant gehalten, das Röhrchen senkrecht gestellt und mit Hilfe einer neben dem Röhrchen im Wasserbade angebrachten Skala und eines kleinen um eine vertikale Achse drehbaren Fernrohres kathetometrisch die Höhe der einzelnen Schichten bestimmt.

Infolge des Spitzzulaufens der Röhrchen konnte aus den Höhen der Schichten nicht direkt auf die Volumina geschlossen werden, sondern es mußte jedes Röhrchen eigens geeicht werden.

Zu diesem Zwecke wurde nach Feststellung der Lage der Grenzen der einzelnen Schichten die obere Spitze des Röhrchens abgesprengt, das Röhrchen nach und nach mit Quecksilber gefüllt und in gleicher Weise wie früher die Höhe der Hg-Schichten gemessen. Gleichzeitig wurde bei jeder Füllung das Hg gewogen und mit Hilfe des spezifischen Gewichtes das Volumen berechnet. Aus den Werten der Skala und den diesen entsprechenden Werten der Volumina wurde für jedes Röhrchen eine Eichungskurve konstruiert, aus der dann die den Schichten der Lösungen entsprechenden Volumina entnommen wurden.

Es ergaben sich für die drei untersuchten Lösungen nachfolgende Tabellen; ihnen entsprechen die Kurven I mit III in Figur 5, in denen die Temperaturen als Abszissen und das jeder Temperatur entsprechende Verhältnis v_1/v_2 — letzteres in 100facher Vergrößerung — als Ordinaten aufgetragen sind.

I. S = 92,32. Kurve I.

a) Bei steigender Temperatur.

Tabelle XXIII.

t	v_1 in ccm	v_2 in ccm	100. v_1/v_2
68	0,14	1,41	9,9
69	0,26	1,30	19,7
70	0,27	1,29	20,6
71	0,22	1,34	16,5
72	0,17	1,39	12,6
73	0,09	1,48	6,2

b) Bei fallender Temperatur.

Tabelle XXIV.

t	v_1	v_2	100. v_1/v_2
73	0,15	1,42	10,5
72	0,19	1,38	13,6
71	0,23	1,34	17,1
70	0,28	1,29	22,6
69	0,31	1,25	24,9
68	0,36	1,23	27,2
67	0,37	1,19	31,4
66	0,37	1,19	31,5
65	0,39	1,16	33,6
64	0,40	1,15	34,7
63	0,42	1,13	37,2
62	0,44	1,11	39,2
61	0,45	1,11	40,3
60	0,45	1,11	40,3
59	0,45	1,10	41,2
58	0,47	1,08	43,2

II. S = 95,01. Kurve II.

a) Bei steigender Temperatur.

Tabelle XXV.

t	v_1	v_2	100. v_1/v_2
67,6	0,16	1,42	11,3
69	0,33	1,25	26,4
70	0,37	1,21	30,2
71	0,39	1,19	33,1
72	0,38	1,21	31,4
73	0,35	1,24	29,3
74	0,29	1,30	23,0
75	0,22	1,38	15,9
76	0,15	1,46	9,9

b) Bei fallender Temperatur.

Tabelle XXVI.

t	v_1	v_2	100. v_1/v_2
76	0,13	1,49	8,6
75	0,22	1,40	15,7
74	0,32	1,30	24,6
73	0,37	1,25	29,6
72	0,41	1,21	34,2
71	0,43	1,19	36,1
70	0,44	1,18	37,3
69	0,47	1,16	40,3
68	0,48	1,14	41,6
67	0,49	1,13	43,1
66	0,50	1,12	44,4
65	0,51	1,11	45,7
64	0,52	1,10	47,0
63	0,53	1,09	48,3

III. S = 111,8. Kurve III.

a) Bei steigender Temperatur.

Tabelle XXVII.

t	v_1	v_2	100. v_1/v_2
68	nicht beobachtbar		
69	0,35	1,23	28,9
70	0,48	1,12	42,4
71	0,50	1,10	45,6
72	0,54	1,06	51,1
73	0,57	1,03	55,1
74	0,61	1,01	60,4
75	0,62	1,00	61,7
76	0,62	1,00	61,7
77	0,64	0.99	64,5
78	0,64	0,99	64,5
79	0,64	0,99	64,5
80	0,64	0,99	64,5
81	0,63	0,99	63,3
82	0,62	1,00	61,7
83	0,62	1,00	61,7
84	0,61	1,02	59,8
85	0,60	1,03	58,2
86	0,60	1,03	57,6
87	0,58	1,05	55,2
88	0,57	1,06	53,8
89	0,55	1,08	50,7
90	0,53	1,10	48,2
91	0,48	1,16	41,7
92	0,42	1,22	34,5
93	0,32	1,33	24,1

b) Bei fallender Temperatur.

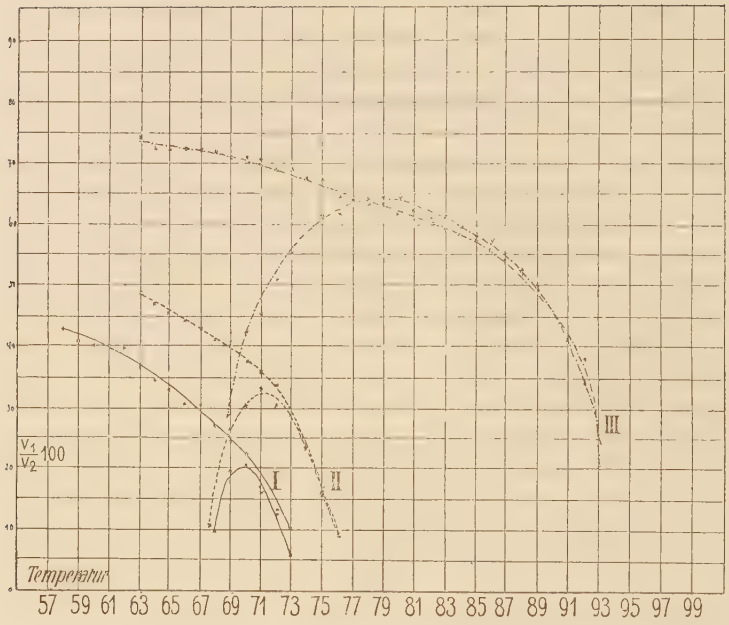
Tabelle XXVIII.

t	v_1	v_2	100. v_1/v_2
93	0,27	1,37	20,0
92	0,45	1,20	37,7
91	0,48	1,16	41,7
90	0,53	1,11	47,8
89	0,54	1,10	49,5
88	0,56	1,08	52,2
87	0,58	1,06	54,8
86	0,59	1,04	57,2
85	0,60	1,04	57,8
84	0,61	1,03	59,3
83	0,61	1,03	59,3
82	0,62	1,02	60,6
81	0,63	1,01	62,2
80	0,63	1,00	62,7
79	0,64	0,99	63,7
78	0,64	0,99	63,7
77	0,64	0,99	63,7
76	0,64	0,99	63,7
75	0,66	0,97	67,6
74	0,66	0,97	67,6
73	0,67	0,96	69,2
72	0,67	0,96	69,2
71	0,68	0,95	71,4
70	0,68	0,95	71,4
69	0,68	0,95	71,4
68	0,69	0,94	72,9
67	0,69	0,94	72,9
66	0,69	0,94	72,9
65	0,69	0,94	72,9
64	0,69	0,94	72,9
63	0,70	0,93	74,4

Die Tabellen und Kurven zeigen:

Das Volumen v_1 und damit das Verhältnis v_1/v_2 steigt rascher gegen das Maximum an, als es nach dem Maximum fällt. Mit abnehmendem Salzgehalt verflachen sich die Kurven mehr und mehr und die Abszissendifferenz $t_2 - t_1$ wird, wie wir schon aus Tabelle XXII ersehen haben, immer kleiner. Ganz anders verhält es sich, wenn ich die Lösung bis zum Wiederverschwinden der Trübung erwärme und dann abkühle. In diesem Falle tritt eine Art von Übersättigungserscheinung auf. Während vom Wiedereintritt der Trübung bei t_2 bis zum Maximum der Kurve die Volumenzunahme v_1 bezw. das Ver-

Fig. 5.



hältnis v_1/v_2 sich so ziemlich dem absteigenden Ast unserer Kurve anschließt, tritt nach Passieren der dem Maximum entsprechenden Temperatur keine Abnahme des Volumens v_1 ein, sondern v_1 wächst mit fallender Temperatur weit über das ursprüngliche Maximalvolumen hinaus, bis unter sehr starkem Ausfall von NH_4NO_3 plötzlich die Trübung verschwindet. Daß dieser Erscheinung Übersättigungszustände zugrunde liegen, geht mit Sicherheit daraus hervor, daß die Ausscheidung festen Salzes, mit der die Trübung verschwindet, bei einer Temperatur erfolgt, die weit unterhalb jener Temperatur liegt, bei der beim Erwärmen die letzten Spuren festen Salzes verschwanden.

III. Einfluſs des Alkoholgehaltes auf die Schichtung.

Ebenso wie die Temperatur und der Salzgehalt ist auch der Alkoholgehalt des verwendeten Wasser-Alkoholgemisches von Einfluß auf die Schichtung, und zwar verschiebt sich mit wachsendem Alkoholgehalt die Trübungstemperatur t_1, wie die folgende Tabelle zeigt.

Tabelle XXIX.

% -Gehalt der Mischung	51,65	62,82	72,79	76,12	86,77	93,69
t_1	Keine Trübung beobachtet	65,3	67,2	67,6	80,2	Keine Trübung beobachtet

Die Trübungstemperatur t_1 steigt demnach mit wachsendem Alkoholgehalt, allerdings sehr unregelmäßig.

Doch scheint dieses Schichtungsphänomen nur innerhalb bestimmter Grenzen des Alkoholgehaltes einzutreten; wenigstens wurde bei einem Gemische von 51,65% Alkohol keine Schichtung mehr beobachtet, ebenso bei einem Gemisch von 93,69%.

Bei Methylalkohol wurden Trübungs- oder Schichtungserscheinungen nicht wahrgenommen.

Eine Eigentümlichkeit möchte ich noch erwähnen, die ich bei der Schichtung in 62.82%igem Alkohol fand. Während bei allen anderen Gemischen, welche die Trübung zeigen, die Trennung der Schichten von unten nach oben vor sich geht, d. h. die Trennungsfläche der Schichten ganz unten im Röhrchen erscheint und dann langsam nach oben rückt, verhält sich 62,82%iger Alkohol gerade umgekehrt. Die Trennungsfläche bildet sich hier am oberen Niveau der Lösung und wandert nach unten; auch alle anderen Eigenschaften der Schichten scheinen umgekehrt zu sein. So ist das Volumen v_1 zunächst sehr groß, nimmt mit steigender Temperatur bis zu einem Minimum ab, um dann wieder anzusteigen. Konstruiere ich in diesem Falle die früher beschriebene Kurve f (v_1/v_2, t), so wird diese konvex gegen die Abszissenachse werden und nicht ein Maximum sondern ein Minimum aufweisen.

Leider konnten infolge Mangels an Zeit diese Verhältnisse nicht weiter verfolgt werden.

IV. Quantitative Untersuchung der einzelnen Schichten.

Von großem Interesse ist es natürlich, die Zusammensetzung der beiden Schichten, die ja höchst wahrscheinlich mit der Temperatur sich ändert, zu kennen.

H. Schiff[1]), dessen Resultate leider ohne Temperaturangabe

[1]) Schiff a. a. O.

sind, hat zwar für verschiedene Schichten den Salzgehalt bestimmt und daraus einen Rückschluß auf den Alkoholgehalt gemacht; dies dürfte aber deswegen nicht angängig erscheinen, weil die beiden Schichten sicherlich entweder ungesättigte oder übersättigte Lösungen sind. Der Rückschluß wäre nur dann statthaft, wenn die Temperatur, bei der die Schichten untersucht werden, gerade die Sättigungstemperatur für beide Schichten wäre, was nach den vorausgehenden Abschnitten nicht anzunehmen ist.

J. Traube und O. Neuberg[1]) bestimmten nach Trennung der Schichten in beiden gewichtsanalytisch die Schwefelsäure und durch spezifische Gewichtsbestimmung vor und nach der Destillation die Wasser- und Alkoholmenge, ein Verfahren, das zwar bei Ammoniumsulfat, nicht aber bei Ammoniumnitrat anwendbar ist. Es mußte deshalb ein anderer Weg gesucht werden.

Um eine Analyse der Schichten vornehmen zu können, ist es vor allem erforderlich, die beiden Schichten voneinander zu trennen. Diese Trennung läßt sich verhältnismäßig leicht und rasch durchführen. Die Lösung wird hergestellt in einem weiten, oben offenen, zylindrischen Glasrohr, das in einem Wasserbad auf konstante Temperatur gebracht werden kann. Das Rohr wird, um eine Verdampfung des Lösungsmittels möglichst zu verhüten, durch einen Kork, durch den möglichst dicht ein Glasstab zum Durcheinanderrühren der Lösung eingeführt ist, verschlossen.

Ist die Trübung eingetreten, so rührt man unter langsamem Weitererwärmen bis alles Salz gelöst ist; man läßt dann beide Schichten sich bilden und saugt mit Hilfe angewärmter Pipetten aus beiden Schichten Proben heraus. Sind die Pipetten warm genug, d. h. mindestens auf der Temperatur der Schichten, so fällt kein Salz aus, und man kann z. B. ganz leicht die Lösung in ein Kölbchen überfüllen.

Der Salzgehalt läßt sich durch Abdampfen leicht ermitteln; größere Schwierigkeiten macht die Bestimmung des Alkoholes und des Wassers. Der Versuch, das Wasser und den Alkohol direkt beim Abdampfen zusammen aufzufangen, mißlang.

Auch der Versuch, das Wasser allein mit Hilfe von Röhren,

[1]) Traube und Neuberg a. a. O.

die mit entwässertem Kupfersulfat gefüllt waren, aufzufangen, scheiterte an dem Umstand, daß das entwässerte Kupfersulfat, sobald es Wasser aufnimmt, zu einer harten Masse zusammenbackt, die keinen Luftstrom mehr durchläßt.

Zuletzt wurde folgender Weg für die quantitative Untersuchung der Schichten als gangbar gefunden.

Ist die Schichtung eingetreten und alles Salz gelöst, so halte ich die Temperatur konstant, entnehme mit der angewärmten Pipette die Hälfte der oberen Schicht und fülle diese um in ein kleines Kölbchen; hierauf entnehme ich aus der oberen Schicht eine zweite Probe und lasse diese überfließen in ein Röhrchen, wie ich sie bei meinen Löslichkeitsbestimmungen benutzte. Genau so verfahre ich mit der zweiten Schicht. Aus dem in das Kölbchen übergefüllten Teil bestimme ich den Salzgehalt der betreffenden Schicht, indem ich in einem Ölbad das Wasser und den Alkohol verdampfe und gleichzeitig einen langsamen Strom trockener Luft durch das Kölbchen sauge. Mit Hilfe des zweiten in das Röhrchen übergefüllten Teiles bestimme ich die Sättigungstemperatur der zu untersuchenden Schicht nach der Alexejewschen Methode. Ich stelle für diese Temperatur die Kurve auf, die mir die Abhängigkeit der Löslichkeit vom Alkoholgehalt gibt, und bestimme aus dieser den Alkoholgehalt, der dem aus dem 1. Versuche gefundenen Salzgehalte entspricht.

Bei der Bestimmung der Sättigungstemperatur tritt allerdings eine Schwierigkeit auf, die jedoch verhältnismäßig leicht gehoben werden kann.

Bei der Untersuchung der oberen Schicht zeigte es sich, daß bei der in das Röhrchen übergefüllten Probe ebenfalls Trübung und Schichtung eintrat, so daß die Sättigungstemperatur nicht bestimmt werden konnte.

Dieser Schwierigkeit kann man dadurch aus dem Wege gehen, daß man dem Inhalt des Röhrchens eine bekannte kleine Menge H_2O zusetzt; dadurch wird der Alkoholgehalt der Lösung so herabgedrückt, daß keine Schichtung mehr auftritt.

Mit Hilfe des aus Versuch I bestimmten Salzgehaltes kann ich durch Wägungen das Gewicht des im Röhrchen vorhandenen Lösungsmittels

$$x\,g\ \text{Alkohol} + y\,g\ H_2O = a \text{ berechnen.}$$

Aus Versuch II bestimme ich dann den Alkoholgehalt des durch b g H_2O verdünnten Lösungsmittels zu p' %; dann ergibt sich durch einfache Rechnung der Wert von x und daraus der Prozentgehalt des ursprünglichen Gemisches zu

$$p = \frac{a+b}{a} \cdot p'$$

Die Durchführbarkeit dieser Methode zeigt folgender Versuch:

Bei 72,79%igem Alkohol tritt Trübung ein bei 67,3° und bei einem Salzgehalt von mindestens S = 110.

Es wurde demnach in einem offenen Gefäß eine Lösung hergestellt von S = 115.

Das Salz war völlig gelöst bei 73°. Das H_2O-Bad wurde auf dieser Temperatur gehalten und auf die oben angegebene Weise die Trennung und Umfüllung der beiden Schichten durchgeführt.

Die Resultate waren folgende:

I. Obere Schicht.

Aus Versuch I, Abdampfen einer gewogenen Quantität der Lösung, ergab sich als Salzgehalt

$$S = 78{,}5.$$

Versuch II. Bestimmung der Sättigungstemperatur.

Das Röhrchen enthielt 0,7135 g Alkohol + Wasser.

Zugesetzt wurden 0,2857 g H_2O.

Sättigungstemperatur t = 30,4°.

Aus der Löslichkeitskurve für 30,4° ergibt sich für S = 78,5 der %-Gehalt des Lösungsmittels

$$p' = 56{,}5\,\%.$$

Nach der oben gegebenen Formel beträgt also der ursprüngliche Alkoholgehalt

$$p = 79{,}1\,\%.$$

II. Untere Schicht.

Versuch I ergibt S = 228,1,

Versuch II Alkohol + Wasser 0,522 g.

Zugesetzt H_2O 0,3077 g.

Sättigungstemperatur t = 30,2.

Für S = 228,1 ergibt sich p' = 1,2% und

$$p = 1{,}9\,\%.$$

Bei 73° war also die Zusammensetzung der Schichten folgende:

Obere Schicht: Alkoholgehalt p = 79,1%
Salzgehalt S = 78,5
Untere Schicht: Alkoholgehalt p = 1,9%
Salzgehalt S = 228,1.

Dieses Resultat, daß die untere Schicht sehr wenig Alkohol, aber sehr viel Wasser und sehr viel Salz enthält, während die obere Schicht umgekehrte Verhältnisse zeigt, stimmt mit den Resultaten Schiffs und Traubes und Neubergs gut überein.

Leider mußten hier die Untersuchungen abgebrochen werden; doch hoffe ich später noch einmal darauf zurückkommen zu können.

Resultate.

1. Die Schichtenbildung von Lösungen von NH_4NO_3 in Äthylalkohol-Wassergemischen tritt bei konstantem Alkoholgehalt erst von einem bestimmten Salzgehalt an auf bei einer ganz bestimmten Temperatur t_1. Diese Temperatur ist nur abhängig vom Alkoholgehalt, nicht aber vom Salzgehalt der Lösung.

2. Die Schichtung tritt nur ein, wenn bei der dem betreffenden Alkohol-Wassergemisch zukommenden Trübungstemperatur t_1 noch ungelöstes Salz vorhanden ist.

3. Die Schichtung besteht nur während eines ganz bestimmten Temperaturintervalles. Erwärmt man weit genug, so verschwindet bei einer Temperatur t_2, die vom Salzgehalt der Lösung abhängt und mit diesem steigt, die Trübung und Schichtung.

4. Die Volumina der Schichten sind sehr stark veränderlich mit der Temperatur. Eines der beiden Volumina wächst mit steigender Temperatur bis zu einem Maximum, um dann wieder bis zu Null (bei t_2) abzunehmen. Hierin unterscheiden sich die Verhältnisse bei NH_4NO_3 von jenen bei $(NH_4)_2SO_4$; bei letzterem fanden nämlich J. Traube und O. Neuberg, daß die Volumina der beiden Schichten in bedeutenden Temperaturintervallen sich nur sehr wenig ändern.

5. Sehr leicht treten in den der Schichtenbildung fähigen Lösungen Übersättigungserscheinungen auf.

6. Die quantitative Analyse der Schichten, die sich auf dem oben angegebenen Wege durchführen läßt, bestätigt die Resultate von H. Schiff und J. Traube und O. Neuberg, daß die untere Schicht wasser- und salzreicher, aber alkoholärmer ist als die obere.

7. Das Resultat von Traube und Neuberg, daß bei $(NH_4)_2SO_4$ die untere Schicht innerhalb großer Temperaturintervalle nahezu konstante Zusammensetzung habe, scheint, mit Rücksicht auf die große Volumenänderung der einzelnen Schichten, bei Ammoniumnitrat nicht zuzutreffen.

Nach Beendigung meiner Arbeit ist es mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor Dr. E. Wiedemann, der mir jederzeit mit Rat und Tat zur Seite stand, meinen herzlichsten Dank auszusprechen; in gleicher Weise danke ich Herrn Professor Dr. Wehnelt und Herrn Dr. Reiger für ihre liebenswürdige Unterstützung.

Lebenslauf.

Ich, Alfred Fleckenstein, katholischer Konfession, bin geboren am 8. Oktober 1879 zu Krombach, K. Bezirksamts Alzenau, Kreis Unterfranken, als Sohn des Lehrers Gottfried Nikolaus Fleckenstein und seiner Ehefrau Katharina geb. Hetterich. Vom Jahre 1886—1890 besuchte ich die Volksschule meines Heimatdorfes, vom Jahre 1890—1898 das humanistische Gymnasium Aschaffenburg, welches ich im Juli 1898 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Im Herbste 1898 bezog ich die Universität München und studierte dort Mathematik und Physik, während ich gleichzeitig auch an der technischen Hochschule einzelne Vorlesungen hörte. Im Herbste 1902 siedelte ich an die Universität Erlangen über, wo ich drei Semester im physikalischen Institute arbeitete und auch vorstehende Arbeit fertigte. In München hörte ich die Herren Lindemann, Pringsheim, Bauer, Graetz, Döhlemann, Weber, Grauert, Heigel, Ranke, Dyroff, Ebert, Braunmühl und Anding, in Erlangen die Herren E. Wiedemann und G. C. Schmidt. Im Oktober 1901 bestand ich den I. Abschnitt der Staatsprüfung für das Lehramt der Mathematik und Physik, im Oktober 1903 den II. Abschnitt.